



Über Hexäthylidentetramin

von

Dr. Richard Kudernatsch.

Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Bisher schien der Formaldehyd in seinem Verhalten gegen Ammoniak eine Ausnahmstellung gegenüber den anderen Aldehyden einzunehmen, da von diesen noch keine Verbindung beschrieben wurde, welche dem Hexamethylentetramin entspräche. Es ist mir nun gelungen, aus Aldehydammoniak neben den von Schiff¹ beschriebenen amorphen Basen eine krystallisierte darzustellen, die sich nach ihrem Verhalten als ein Homologes des Hexamethylentetramins betrachten lässt. Für eine Entscheidung zwischen den zahlreich vorgeschlagenen Formeln² des letzteren gab meine Arbeit keinen sicheren Anhalt.

Darstellung des Hexäthylidentetramins.

Je 20 g Aldehydammoniak werden mit 100 *cm*³ starken, wässrigen Ammoniaks (20percentig) in starkwandige Einschmelzröhren eingeschlossen und durch 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich in den Röhren kein Druck, die Flüssigkeit ist rothbraun gefärbt und hat zahlreiche ölige Tropfen ausgeschieden, welche allmählich zu Boden sinken. Diese bestehen aus den von Schiff³ und Heintz und Wislicenus⁴ beschriebenen Zersetzungsproducten

¹ Schiff, Ann., Supplement 6, 1 ff.

² Zusammengestellt von Cohn, Journal für prakt. Chemie, [2], 56, 345.

³ Schiff, a. a. O.

⁴ Heintz und Wislicenus, Journal für prakt. Chemie, 76, 116.

des Aldehydammoniaks, die auch von v. Babo¹ erhalten wurden. Zum Theile sind diese Körper in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst, deren Färbung sie bewirken.

Hat man die Lösung auf dem Wasserbade bis zu Syrupdicke eingedampft, so erstarrt das Ganze beim Erkalten zu einem Krystallkuchen, der durch Absaugen oder Abpressen möglichst von den Mutterlaugen befreit wird, die die oben erwähnten amorphen Basen und nur Spuren des neuen Körpers gelöst enthalten. Dieser wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser in farblosen monoklinen Säulen oder Nadeln vom Schmelzpunkte 96° erhalten, welche 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, das sie im Vacuum über Schwefelsäure leicht abgeben, wobei sie undurchsichtig werden. Sie sind sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Benzol. Äther löst nur die wasserfreie Substanz.

Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führen zu der hier angenommenen Formel $C_{12}H_{24}N_4$, der eines Hexäthylidentetramins. Es entsteht demnach das Äthylidendiamin und das Triäthylidendiamin, deren Bildung möglich wäre, nicht. Der neue Körper ist ein Homologes des Hexamethylentetramins, das Hexamethylhexamethylentetramin, und ist isomer mit dem Hexaäthylentetramin, dessen Beschreibung nach einer Angabe von Harries² in dem Nachlasse A. W. Hofmanns enthalten, bisher aber nicht veröffentlicht ist. Es ist mir deshalb unmöglich, Vergleiche zwischen den beiden Isomeren zu ziehen.

Zu den Analysen wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbrennungen mussten im geschlossenen Rohre gemacht werden, da die Substanz aus dem Schiffchen heraus sublimierte und bei der Zersetzung eine unverbrennliche Kohle zurückließ.

I. 0·1580 g Substanz gaben 0·3732 g CO_2 und 0·1656 g H_2O .

II. 0·1790 g gaben 0·4210 g CO_2 und 0·1780 g H_2O .

III. 0·0863 g lieferten bei 16° und 729 mm Druck 19·3 cm³ Stickstoff, über Kalilauge gemessen.

¹ v. Babo, Journal für prakt. Chemie, 72, 88.

² Harries, Ann., 294, 350.

IV. 0·1495 g gaben bei 25° und 736 mm Druck 35·0 cm³ Stickstoff, ebenfalls über Kalilauge gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$C_{12}H_{24}N_4$
C	64·43	64·15	—	—	64·29
H	11·64	11·17	—	—	10·71
N	—	—	25·13	25·25	25·00

Moleculargewichtsbestimmung.

A. Gefriermethode. Wasser. $C = 19$.

Substanz	Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	Beobachtetes Moleculargewicht
0·0571 g	19·10 g	0·020°	284
0·1093 g	19·10 g	0·035°	311

Mittel 297. $C_{12}H_{24}N_4 = 224$, $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 6H_2O = 332$.

Zu dieser Bestimmung wurde lufttrockene Substanz verwendet, zur folgenden krystallwasserfreie.

B. Siedemethode. Äther. $C = 21$ ·1.

Substanz	Lösungsmittel	Erhöhung des Siedepunktes	Beobachtetes Moleculargewicht
0·2955 g	30·39 g	0·060°	338
0·6695 g	30·39 g	0·170°	267
1·0740 g	30·39 g	0·288°	249

Mittel aus den beiden letzten Bestimmungen 258; berechnet 224.

Krystallwasserbestimmung.

I. 1·6470 g verloren 0·5355 g.

II. 1·6000 g verloren 0·5240 g.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{12}H_{24}N_4 \cdot 6H_2O$
32·52	32·75	32·53

Der Schmelzpunkt des wasserfreien Körpers wurde bei 102° gefunden. Er unterscheidet sich von dem krystallwasserhaltigen durch seine Löslichkeit in Äther. Beim Stehen der ätherischen Lösung an feuchter Luft fällt er unter Aufnahme

von Wasser wieder aus; desgleichen kann er der ätherischen Lösung durch Ausschütteln mit Wasser entzogen werden.

Der neue Körper ist beständig gegen Lauge und verdünnte Säuren, mit welchen man ihn unverändert kochen kann. In concentrirter Salzsäure löst er sich äußerst schwierig, in Schwefelsäure ziemlich leicht unter Aufbrausen, wobei Geruch nach Aldehyd auftritt. Ebenso leicht erfolgt die Spaltung unter Bildung von Aldehyd und Stickstoff durch heiße Permanganatlösung fast augenblicklich, in der Kälte dagegen sehr langsam. Die gleiche Zersetzung erleidet er durch salpetrige Säure in Gegenwart von Mineralsäuren oder in der Hitze. Gegen Reductionsmittel ist er beständig.

Im Vergleiche mit dem Hexamethylentetramin ist die Reactionsfähigkeit dieses Homologen ziemlich beschränkt. So gelang auf keine Weise die Sprengung der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen durch Benzoylchlorid, die beim Hexamethylentetramin zu schön charakterisierten Verbindungen führt.¹ Löst man wasserfreie Base in Äther und fügt Benzoylchlorid hinzu, so fällt unter ziemlich beträchtlicher Erwärmung ein weißes Pulver aus, das durch Wasser und Alkohol unter Bildung von salzsaurem Hexäthylidentetramin zersetzt, von sonstigen Lösungsmitteln aber nicht aufgenommen wird. Unter dem Mikroskope zeigen sich Krystallfragmente. Der Körper beginnt bei 160° weiße Dämpfe auszustoßen und verkohlt über 200° vollständig. Er enthält Chlor und scheint ein Additionsproduct von Hexäthylidentetramin und drei Moleculen Benzoylchlorid zu sein, wie eine Analyse des Rohproductes andeutet; der Fehlbetrag bei der Chlor- und Kohlenstoffbestimmung lässt sich durch Aufnahme von Wasser erklären.

I. 0·2100 g Substanz gaben 0·1270 g AgCl.

II. 0·1676 g Substanz gaben 0·3343 g CO₂ und 0·1615 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3C_6H_5COCl$
	I	II	
Cl	14·95	—	16·50
C	—	54·41	61·35
H	—	10·78	6·04

¹ Duden und Scharff, Ann., 288, 218.

Ebenso unerquickliche Ergebnisse hat die Einwirkung von Jodmethyl zur Folge. Bringt man die Base mit Methyljodid und Kaliumcarbonat unter Zusatz von wenig Wasser in ein Einschmelzrohr und erhitzt eine Stunde auf 100° , so ist fast alles Alkyljodid verschwunden und enthält das Rohr ein Haufwerk kleiner brauner Würfel. Beim Öffnen entweicht unter starkem Druck ein Gas, welches den bekannten Amingeruch zeigt. Die Krystalle konnten nicht aschenfrei erhalten werden, waren auch stets bräunlich gefärbt und rochen beim Erwärmen nach Amin. Eine Jodbestimmung ließ die Formel $C_{12}H_{24}N_4 \cdot CH_3J$ als wahrscheinlich annehmen.

0·2514 g des Körpers, im Vacuum getrocknet, gaben 0·1800 g AgJ, entsprechend 38·69% J, anstatt 34·70% der Formel.

Die angenommene Formel konnte durch die Analyse der auf folgendem Wege aschenfrei gewonnenen Doppelverbindung bestätigt werden. Erwärmt man die Base in Chloroformlösung oder fest mit einem Überschusse von Jodmethyl wenige Minuten bis zum Sieden, so bildet sich ein gelblichweißer Körper, der sich im Lichte allmählich braun färbt. Er ist sehr leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol und krystallisiert aus ersterem in kurzen Säulen, aus letzterem in feinen Nadeln, welche stets bräunlich gefärbt sind und keinen bestimmten Schmelzpunkt zeigen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren schwankte derselbe, der zugleich Zersetzungsproduct ist, zwischen 215° und 230° .

I. 0·2220 g Substanz gaben 0·2826 g CO_2 und 0·1520 g H_2O .

II. 0·1530 g Substanz gaben 0·2275 g CO_2 und 0·1305 g H_2O .

III. 0·1925 g Substanz gaben 0·1176 g AgJ.

In 100 Theilen:

Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{24}NO_4 \cdot JCH_3$
I	II	III	
C	43·48	40·56	—
			42·62

bildet mit Jodlösung einen gelben Niederschlag, welcher sich sehr rasch dunkel färbt und verschmiert. Es gelang nicht, eines wohl gekennzeichneten Körpers habhaft zu werden.

Leicht erhältlich ist dagegen ein Additionsproduct mit Brom. Bringt man unter eine Glocke die Base neben Brom, so kann man beobachten, wie die Bromdämpfe von derselben verschluckt werden. Sie färbt sich ziegelroth und bückt zusammen. Frisch bereitet, entspricht der Bromgehalt einer Aufnahme von drei Molekülen Brom, von welchen eines beim Stehen an der Luft oder über Ätzkali leicht abgegeben wird.

I. 0·3755 g frisch dargestellten Körpers gaben 0·5876 g AgBr.

II. 0·2657 g frisch dargestellten Körpers gaben 0·4160 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{12}H_{24}N_3Br_6$
Br.....	66·60	66·63	68·18

1·3405 g Substanz verloren über Ätzkali bis zur Gewichtconstanz 0·1330 g Br, entsprechend 9·92%. Für die Abgabe von Br_2 berechnen sich 22·72%, die Substanz hatte also, ehe sie zur Wägung kam, schon den größten Theil Brom verloren.

0·2320 g geben 0·3189 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{12}H_{24}N_4Br_4$
Br.....	58·50	58·82

Beide Verbindungen, $C_{12}H_{24}N_5Br_6$ und $C_{12}H_{24}N_4Br_4$, lösen sich sehr leicht in Alkohol, schwerer in Wasser. Die wässrige Lösung riecht stark nach Brom und verschmiert sich beim Erwärmen, aus der alkoholischen scheidet sich nicht mehr der ursprüngliche Körper, sondern das bromwasserstoffsäure Salz der Base aus. $C_{12}H_{24}N_4Br_6$ zersetzt sich über 140°, ohne zu schmelzen, $C_{12}H_{24}N_4Br_4$ über 245°.

Salze des Hexäthylidentetramins.

Salzsaures Salz. Das salzsaure Hexäthylidentetramin erhält man leicht, wenn man die Base in Salzsäure löst und die Lösung zur Krystallisation eindampft, oder wenn man in

die alkoholische Lösung der Base Salzsäuregas einleitet, als weißen krystallinischen Niederschlag. In Wasser ist es äußerst leicht löslich und scheidet sich beim Abdunsten der heiß gesättigten Lösung in farblosen monoklinen Säulen, welche, auf über 250° erhitzt, sich zu zersetzen beginnen, ohne zu schmelzen. An der Luft zieht das Salz Feuchtigkeit an und ballt sich zusammen.

Zu den Analysen wurde das Salz bei 100° getrocknet. Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

I. 0.1600 g gaben 0.2534 g CO_2 und $0.1217\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.2254 g lieferten 0.2806 g AgCl .

III. 0.3120 g lieferten 0.3928 g AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 3\text{HCl}$
	I	II	III	
C	43.20	—	—	43.18
H	8.51	—	—	8.09
Cl	—	30.71	31.13	31.39

Platinchloriddoppelverbindung. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes der Base wird mit einem Überschuß von Platinchlorid versetzt und über Kalk und Schwefelsäure abgedunstet. Das Doppelsalz krystallisiert in kurzen orangefarbenen Säulen, die, zerrieben, ein gelbes Pulver geben. Es löst sich nur in Wasser leicht, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Der Zersetzungspunkt liegt bei 200° .

I. 0.5603 g Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0.1863 g Platin .

II. 0.0732 g Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0.1080 g AgCl .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $2[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot 3\text{HCl}] \cdot 3\text{PtCl}_4$
	I	II	
Pt	33.25	—	34.77
Cl	—	36.53	38.05

Bromwasserstoffsäures Salz. Dieses wird, wie oben erwähnt, als weißer krystallinischer Niederschlag erhalten,

wenn man das Bromadditionsproduct der Base mit absolutem Alkohol kocht. Dasselbe löst sich zuerst auf, bald darauf beginnt die Ausscheidung des Salzes, welches abgesaugt und aus Wasser, in dem es sich sehr leicht löst, umkrystallisiert wird. Der Alkohol hinterlässt beim Verdunsten geringe Mengen eines amorphen Körpers. Das gereinigte Salz bildet kurze farblose Säulen, welche bei 244° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. Zur Analyse wurde der Körper bei 100° getrocknet.

- I. 0·2118 g Substanz gaben 0·2385 g CO_2 und 0·1420 g H_2O .¹
- II. 0·2170 g Substanz gaben 0·2422 g CO_2 und 0·1235 g H_2O .
- III. 0·2043 g Substanz gaben bei $23\cdot5^{\circ}$ C. und 732 mm Druck 22·1 cm³ Stickstoff, über Kalilauge gemessen.
- IV. 0·2135 g lieferten 0·2577 g AgBr.
- V. 0·2630 g lieferten 0·3159 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\cdot 3\text{HBr}$
C	30·74	30·45	—	—	—	30·83
H	[7·51] ¹	6·37	—	—	—	5·78
N	—	—	11·76	—	—	11·99
Br	—	—	—	51·37	51·11	51·39

Einwirkung der salpetrigen Säure.

Wie schon oben bemerkt wurde, wird das Hexäthyliden-tetramin durch salpetrige Säure in der Hitze vollständig zerlegt: desgleichen bei Anwesenheit von Mineralsäuren, oder sogar bei langer Einwirkung der salpetrigen Säure in der Kälte. Es gelang jedoch, einen krystallisierten Körper unter folgenden Bedingungen zu erhalten:

Je 2 g der Base werden mit 4 g Natriumnitrit in 100 cm³ Wasser gelöst, und die zur Zersetzung des Nitrits nothwendige Menge Essigsäure auf einmal zugesetzt. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung durch die Ausscheidung einer großen Menge weißer Kryställchen undurchsichtig geworden, und

¹ Bei dieser Bestimmung zeigten sich schon vor Beginn der Verbrennung der Substanz große Mengen Wasser im Rohre (Bajonettrohr).

wurden dieselben nunmehr rasch durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die Ausbeute an Rohproduct erreicht 60% des Gewichtes der angewendeten Base. Der ausgefallene Körper ist in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; er löst sich spurenweise in Essigäther, etwas leichter in Benzol, am leichtesten noch in Chloroform. Von diesem benöthigt er in der Siedehitze das Hundertvierzigfache des Gewichtes. Beim Erkalten scheidet sich mehr als die Hälfte des Gelösten in durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Krystallkörnern aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren schmilzt der Körper unter Zersetzung bei 212°, nachdem er bei 170° angefangen hat, sich braun zu färben.

Aus der Analyse berechnet sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung des Körpers die Formel $C_{19}H_{35}N_{11}O_5$, die jedoch keine einfache Gleichung für seine Bildung aus $C_{12}H_{24}N_4$ und salpetriger Säure aufzustellen gestattet. Der Versuch, die Moleculargröße zu bestimmen, misslang, da der Körper sich anscheinend bei längerem Kochen in Chloroformlösung zersetzt. Die Lösung war nach Beendigung des Versuches stark gelb gefärbt.

- I. 0·2555 g Substanz gaben 0·4310 g CO_2 und 0·1730 g H_2O .
- II. 0·2450 g Substanz gaben 0·4125 g CO_2 . (Die Wasserbestimmung gieng verloren.)
- III. 0·2245 g lieferten 0·3790 g CO_2 und 0·1420 g H_2O .
- IV. 0·1505 g lieferten bei 24·5° und 739·5 mm Druck 42·6 cm^3 N.
- V. 0·1590 g lieferten bei 16° und 740 mm Druck 43·6 cm^3 N, in beiden Fällen über Kalilauge gemessen.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{19}H_{35}N_{11}O_5$
	I	II	III	IV	V	
C	46·01	45·93	46·04	—	—	45·87
H	7·58	—	7·03	—	—	7·04
N	—	—	—	30·94	31·33	30·99

Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Substanz	Chloroform. $C = 36·6$.		Beobachtetes Moleculargewicht
	Lösungsmittel	Erhöhung	
0·2290 g	99·80 g	0·055°	153
0·5315 g	99·80 g	0·103°	185

Das berechnete Moleculargewicht ist 497.

Der Körper gibt die Liebermann'sche Nitrosoreaction in folgender interessanter Weise. Erwärmt man ihn mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so erhält man eine klare rothviolette Lösung, welche auf Zusatz von Natronlauge die schön blaue Färbung, das Kennzeichen der Nitrosokörper, gibt. Nach wenigen Minuten Stehens ist nur mehr an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schmale blaue Zone vorhanden, während die übrige Lösung orangeroth gefärbt ist. Schüttelt man nun tüchtig durch, so kehrt die blaue Farbe wieder, um nach einiger Zeit von neuem zu verschwinden. Dieses Spiel lässt sich oft wiederholen. Der Mangel an Substanz verhinderte eine eingehendere Untersuchung der Erscheinung. Vermuthlich wird der Farbstoff durch den freigewordenen Aldehyd reducirt und durch den Luftsauerstoff wieder rückgebildet.

Durch Säuren wird das Nitrosoproduct fast vollständig zerstört. Leitet man in eine eisgekühlte Chloroformlösung desselben trockenes Salzsäuregas, so tritt eine schwache Gasentwicklung ein, der dann eine Trübung folgt, bedingt durch Ausscheidung eines amorphen braunen Körpers. Die Zersetzung durch Schwefelsäure wurde quantitativ verfolgt, wobei das Gas zur Absorption von allenfalls gebildetem Stickstoffoxyd durch eine Eisenvitriollösung geleitet wurde. Diese blieb fast unverändert, demnach wird Stickoxyd nicht abgespalten.

0·1240 g Substanz. gaben $28\cdot5\text{ cm}^3$ N bei 7° und $742\cdot5\text{ mm}$ Druck über Kalilauge gemessen.

N = $27\cdot34\%$ gegenüber $30\cdot99\%$ Gesamtstickstoff.

Die Menge der verfügbaren Substanz reichte nicht aus, ein Reductionsproduct näher zu untersuchen, das bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die Chloroformlösung des Körpers erhalten wurde. Leitet man in die Lösung nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Zinkacetat unter Eiskühlung Salzsäuregas, so fällt das salzsaure Salz der entstandenen Base als weißer krystallinischer Niederschlag aus, der mit Platinchlorid in wässriger Lösung keine Fällung gibt und bei $250\text{--}260^\circ$ verkohlt.

Von alkalischen Reductionsmitteln wird der Körper nicht angegriffen.

Das Hexäthylidentetramin unterscheidet sich vom Hexamethylentetramin dadurch, dass es Salze mit drei Molecülen Säure gibt, während von letzterem nur solche mit einem oder zwei¹ Molecülen Säure bekannt sind. Ferner unterscheiden sich die Halogenadditionsproducte durch ihre geringe Beständigkeit und den Mehrgehalt an Halogen. Vom Hexamethylenamin sind auch zwei Jodadditionsproducte dargestellt worden.² Die bemerkenswertesten Unterschiede bietet jedoch das Verhalten gegen Benzoylchlorid und gegen salpetrige Säure. Der neue Körper wird von ersterem gar nicht angegriffen, das Hexamethylentetramin bildet zwei verschiedene Derivate,³ die durch mehr oder weniger tiefgehende Spaltung des Molecüles entstehen. Desgleichen liefert letzteres mit salpetriger Säure leicht zwei Körper,⁴ der Abkömmling des Acetaldehyds nur schwierig einen, dessen Bildung unerklärlich ist. Im allgemeinen sind die Derivate des neuen Körpers leichter zersetzlich, er selbst beständiger als Hexamethylentetramin und dessen Abkömmlinge, indem er durch Säuren oder Alkalien nicht, dieses jedoch sehr leicht zersetzt wird. Nur gegen Permanganat erweist er sich unbeständig, ist auch nicht unzersetzt destillierbar.

Die Versuche sollen mit anderen Repräsentanten der Tetramine fortgesetzt werden.

¹ Moschatos und Tollens, Ann., 272, 273.

² Horton, Ber., 21, 1099 ff.

³ Duden und Scharff, Ann., 288, 218.

⁴ Griesß und Harrow, Ber., 21, 2737; Mayer, Ber., 21, 2883.
